This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

CLIPPEDIMAGE= JP410330684A PAT-NO: JP410330684A DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10330684 A TITLE: COMPOSITION FOR COATING PUBN-DATE: December 15, 1998 INVENTOR-INFORMATION: NAME KIMATA, YOSHINORI MORI, YOSHIO KOJIMA, SHIRO ASSIGNEE-INFORMATION: NAME COUNTRY TOAGOSEI CO LTD N/A APPL-NO: JP09152984 APPL-DATE: May 27, 1997 INT-CL_(IPC): C09D155/00; C09D161/20; C09D175/04; C09D183/10; C08F290/04 ; C08F290/06 ; C08G018/62 ; C08G077/442 ABSTRACT: PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low-toxic composition for coating, excellent in drying properties without damaging a substrate and capable of forming a coating film without sticking an oil-based ink thereto by including a specific graft copolymer and a specified cross-linking agent therein. SOLUTION: This composition for coating comprises a graft copolymer, prepared by copolymerizing (i) a macromonomer having ≥50 wt.% content of an alkyl (meth)acrylate monomer unit having a 4-12C aliphatic or a 4-12C alicyclic group and further a radically polymerizable group at one terminal of a vinyl polymer having 40-160° C T<SB>g</SB> with (ii) a silicone-based macromonomer a radically polymerizable group at one terminal and (iii) other radically polymerizable monomers and having hydroxyl groups and a cross-linking reactive with the hydtoxyl groups. The graft copolymer further contains (iv) a hydroxyalkyl (meth)acrylate monomer unit derived from other radically polymerizable monomers and (v) a monomer unit represented by formula I essential constituent units at (0.5-10)/1 ratio of the components expressed in terms of molar ratio. The hydroxyl value of the composition is 80-150 KOHmg/g.

COPYRIGHT: (C) 1998, JPO

i, ir

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-330684

(43)公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl. ⁶)Int.Cl. ⁶ 議別記号					-		
C 0 9 D 155/00		C 0 9 D 155/00						
161/20	161/20							
175/04			175/04					
183/10	183/10 183/10							
// C08F 290/04	00/04 C 0 8 F 290/04							
		審査請求	未請求請求	質の数 2	FD	(全 7 頁)	最終頁に記	定く
(21)出願番号	特顧平 9-152984		(71)出顧人		8034	会社		
(22)出顧日	平成9年(1997)5月27日	P成9年(1997)5月27日 東京都港区西新橋1丁目14						
			(72)発明者	木全 良典 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内				
			(72)発明者	森 嘉	男			
						市港区船見向 社名古屋総合	「1番地の1 研究所内	東
			(72)発明者	児島	史郎			
						市港区船見町 社名古屋総合	「1番地の1 研究所内	東

(54) 【発明の名称】 被覆用組成物

(57)【要約】

(修正有)

【課題】 脂肪族炭化水素系溶剤に可溶な樹脂からなり、落書き、貼紙等が付着し難い性質を有する被覆用組成物の提供。

【解決手段】 (a) 炭素数 4~1 2個の脂肪族または 脂環式アルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキル 単量体単位の含有割合が50重量%以上でかつTg40~160℃のビニル重合体の片末端にラジカル重合性基を有するマクロモノマー、(b) 片末端にラジカル重合性基を有するシリコーン系マクロモノマー及び(c) その他のラジカル重合性単量体を共重合して得られる水酸基を有するグラフト共重合体および水酸基と反応性の架橋剤からなり、前記グラフト共重合体は、前記その他のラジカル重合性単量体に由来する(x) ヒドロキシアルキル(メタ) アクリレート単量体単位および(y) 下記一般式(1)または(2)で表される単量体単位を必須構成単位として含み、それらの割合がモル比で、(x) 単量体単位: (y) 単量体単位= (0.5~10):1であり、水酸基価が80~150KOH mg/gである。

$$CH_{2}=C-C-O-(C_{1}H_{2},O)_{2}-H$$
 ---- (1)

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、i は2または3であり、またjは2~60の整数である。)

$$\begin{array}{c} R^{n} \\ CH_{1} = C - C - O - R^{4} - O - (C - C_{1}H_{10}O) \cdot -H - \cdots (2) \\ 0 & O \end{array}$$

(式中、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、 R^4 は 炭素数 $2\sim4$ のアルキレン基であり、またkは $1\sim50$ の整数である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 炭素数4~12個の脂肪族または脂環式アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル単量体単位の含有割合が50重量%以上でかつTg40~160℃のビニル重合体の片末端にラジカル重合性基を有するマクロモノマー、(b) 片末端にラジカル重合性基を有するシリコーン系マクロモノマーおよび(c)その他のラジカル重合性単量体を共重合して得られる水酸基を有するグラフト共重合体および水酸基と反応性の*

* 架橋剤からなり、前記グラフト共重合体は、前記その他のラジカル重合性単量体に由来する(x)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート単量体単位および(y)下記化1または化2で表される単量体単位を必須構成単位として含み、それらの割合がモル比で、(x)単量体単位:(y)単量体単位=(0.5~10):1であり、水酸基価が80~150KOHmg/gである被覆用組成物。

【化1】

$$CH_2 = C - C - O - (C_1H_{21}O)_1 - H$$

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、i は2または3であり、またjは2~60の整数である。)

【化2】

$$CH_{2} = \begin{array}{c} R^{3} \\ I \\ CH_{2} = C - C - O - R^{4} - O - (C - C_{6}H_{10}O) \\ II \\ O \end{array} \quad 0$$

(式中、R3 は水素原子またはメチル基であり、R4 は炭素数2~4のア

ルキレン基であり、またkは1~50の整数である。)

【請求項2】 グラフト共重合体における前記(a)マクロモノマーに基づく単位および前記(b)シリコーン系マクロモノマーに基づく単位が、全構成単位の合計量を基準にして、それぞれ3~50重量%および0.5~20重量%である請求項1記載の被覆用組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコーン系グラフト共重合体を主成分とする被覆用組成物に関するものである。本発明によれば、脂肪族炭化水素系溶剤をベースとする人体に対して低毒性な被覆用組成物が得られる

[0002]

【従来の技術】建物、建材、構造物、自動車、車両、電気および精密機器等に塗布されるコーティング剤には、基材に外観上の美麗さを付与することだけでなく、以下に述べるような耐汚染性が求められている。すなわち、カーボン微粒子等の大気中の汚染物質が付着し難いかまたは付着しても容易に拭いとることができる性質、または油性もしくは水性インキによる落書き等を容易に消し取ることができる性質等が、一般的に耐汚染性と称されている。従来、塗膜に耐汚染性を与える代表的な技術手段の一つとして、シリコーンを構成々分とする重合体を用いることが知られていた。

【0003】シリコーン含有重合体のうちでも、アクリ※50 は、溶解力の弱い脂肪族炭化水素等に溶解し難く、通常

※ル酸アルキル系重合体を幹ポリマーとし、シリコーンを 技ポリマーとするシリコーン系グラフト共重合体は、基 材との密着性に優れるために、耐汚染性コーティング剤 に多用されている。一例を挙げて説明すれば、特開昭6 30 1-151272号公報には、ラジカル重合性シリコー ンマクロモノマーと(メタ)アクリル酸アルキルを共重 合して得られるシリコーン系グラフト共重合体が耐汚染 性塗料として提案されている。

【0004】しかしながら、従来のシリコーン系グラフト共重合体による被膜では、なお耐汚染性が不十分で、例えば該被膜上に油性インキで書かれた落書き等は長時間経過すると、それを跡形なく拭いとることが容易でないという事態がしばしば発生した。また、従来のシリコーン系グラフト共重合体の場合には、シリコーンを含まないアクリル酸アルキル共重合体系の汎用コーティング剤と比較して、コーティング剤溶液を塗布してから被膜が乾燥するまでの時間が長いという問題があった。

【0005】かかる問題点を解決するための手段として、本発明者らは、シリコーンマクロモノマーとともにTg40~160℃のビニル重合体骨格を有するマクロモノマーを併用し、それらのマクロモノマーと水酸基含有単量体を含むラジカル重合性単量体混合物とを共重合して得られるグラフト共重合体を提案した(特願平8−315538号)。しかしながら、該グラフト共重合体は、溶解力の深い時時に最少大零等に溶解し難く、通常

該グラフト共重合体からなる被覆剤は、トルエン、キシ レン、メチルエチルケトンおよび酢酸エチル等の溶解力 の強い有機化合物の溶液として取り扱われており、かか る溶剤型の被覆剤は、溶剤の溶解力が強過ぎるため、プ ラスチック表面に適用されるとそれを損傷させたり、す でに他の塗料が塗布された塗装面の上に適用されると下 地の塗膜を膨潤させりするという問題があった。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、各種樹脂に 対して溶解力の低いヘプタン、オクタン、イソオクタ ン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族 または脂環式炭化水素(以下脂肪族系炭化水素と総称す る) に溶解し得るシリコーン系グラフト共重合体からな る耐汚染性被覆用組成物を提供することを課題とした。 [0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題 を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成する に至った。即ち、木発明は、(a) 炭素数4~12個の*

* 脂肪族または脂環式アルキル基を有する (メタ) アクリ ル酸アルキル単量体単位の含有割合が50重量%以上で かつTg40~160℃のビニル重合体(以下特定ビニ ル重合体という) の片末端にラジカル重合性基を有する マクロモノマー (以下ビニル重合体系マクロモノマーと いうことがある)、(b)片末端にラジカル重合性基を 有するシリコーン系マクロモノマーおよび(c)その他 のラジカル重合性単量体を共重合して得られる水酸基を 有するグラフト共重合体および水酸基と反応性の架橋剤 10 からなり、前記グラフト共重合体は、前記その他のラジ カル重合性単量体に由来する(x)ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート単量体単位および(y) 下記化3 または化4で表される単量体単位を必須構成単位として 含み、それらの割合がモル比で、(x)単量体単位: (y) 単量体単位=(0.5~10):1であり、水酸基 価が80~150KOH mg/gである被覆用組成物である。

[0008]

[化3]

$$CH^{3}=C-C-O-(C^{1}H^{5}O)^{1}-H$$

(式中、R¹ は水素原子またはメチル基であり、iは2または3であり、 また j は2~60の整数である。)

[0009]

(式中、R*は水素原子またはメチル基であり、R*は炭素数2~4のア

ルキレン基であり、またkは1~50の整数である。)

[0010]

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳し く説明する。本発明における上記グラフト共重合体は、 上記 (a) 成分に基づく前記特定ビニル重合体を枝成分 の一部とする。グラフト共重合体の枝成分となるビニル アルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキル単量体 単位〔以下特定(メタ)アクリル酸アルキル単量体単位 という〕の含有割合が、50重量%未満であると、グラ フト共重合体が脂肪族系炭化水素に溶解し難い。また、 グラフト共重合体の枝成分となるビニル重合体のTg が、40℃未満であると得られるグラフト共重合体の乾 燥性が劣り、一方160℃を越えると被膜の耐衝撃性が 劣る。

【0011】上記ビニル重合体系マクロモノマーの好ま しい数平均分子量は、ゲルパーミエーション・クロマト★50 酸アルキル;スチレン、αーメチルスチレン、pーメチ

★グラフィーによるポリスチレン換算の数平均分子量で、 1,000~30,000であり、またマクロモノマー におけるラジカル重合性基としては(メタ)アクリロイ ル基またはスチリル基が好ましい。

【0012】上記マクロモノマーにおけるビニル重合体 重合体における炭素数4~12個の脂肪族または脂環式 40 骨格を形成する特定(メタ)アクリル酸アルキルとして は、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸イ ソブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、 (メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル 酸イソボルニルおよび(メタ)アクリル酸ラウリル等が 挙げられる。マクロモノマーにおけるビニル重合体骨格 は、50重量%を上限に、上記特定 (メタ) アクリル酸 アルキル以外のラジカル重合性単量体単位を含んでいて も良く、かかる単量体としては、(メタ)アクリル酸メ チル、(メタ) アクリル酸エチル等の(メタ) アクリル

ルスチレン等のスチレン誘導体;(メタ)アクリル酸ヒ ドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプ ロピル、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、 (メタ) アクリル酸ヒドロキシブチル等の (メタ) アク リル酸ヒドロキシアルキル: N-メトキシメチル (メ タ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アク リルアミド、N-イソプトキシメチル (メタ) アクリル アミド等のN-アルコキシメチル (メタ) アクリルアミ ド: (メタ) アクリロニトリル、ケー (メタ) アクリロ キシプロピルトリメトキシシランおよびァー(メタ)ア 10 挙げられる。 クリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、 これらは単独でまたは2種類以上併用して用いることが できる。ただし、単量体の種類と割合は、ビニル重合体 骨格のTgが40~160℃の範囲になるように選択さ れる。

【0013】グラフト共重合体における上記マクロモノ マーに基づく枝成分の好ましい割合は、グラフト共重合 体の全構成単位の合計量を基準にして、3~50重量% であり、更に好ましい割合は5~30重量%である。上 記マクロモノマーに基づく枝成分の割合が、3重量%未 20 満であると、脂肪族系炭化水素に溶解し難くさらに被膜 の耐汚染性および乾燥性が不足し易い。

【0014】シリコーン系マクロモノマーの骨格となる 好ましいシリコーンは、ポリジメチルシロキサン、ポリ ジエチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサンお よびポリジフェニルシロキサン等に代表されるポリオル ガノシロキサンであり、その片末端に結合するラジカル 重合性基としては (メタ) アクリロイル基またはスチリ ル基等が挙げられる。シリコーン系マクロモノマーの好 る。シリコーン系マクロモノマーの数平均分子量が、 1,000未満であると被膜の潤滑性および飛水性が不 足し易く、一方30,000を越えると透明なグラフト 重合体溶液が得られ難い。

【0015】上記シリコーン系マクロモノマーの合成法*

$$CH_{1}=C-C-O-(C_{1}H_{2}O)^{1}-H$$

(式中、R¹ は水素原子またはメチル基であり、i は2または3であり、 また i は2~60の整数である。)

*としては、アニオン重合法により所定の分子量のジメチ ルポリシロキサンリビング重合体を合成し、続いて(メ タ) アクリル酸ハロゲンアルキルエステルと反応させる ことにより、末端に(メタ)アクリロイル基を導入させ る方法、またはトルエン、キシレン等の有機溶剤中で硫 酸、pートルエンスルホン酸等の触媒の存在下に、両末 端シラノール構造のポリジメチルシロキサンにアーメタ クリロキシプロピルトリメトキシシランを付加反応させ るという方法 (特開昭58-167606号公報) 等が

【0016】グラフト共重合体における上記シリコーン 系マクロモノマーに基づく枝成分の好ましい割合は、グ ラフト共重合体の全構成単位の合計量を基準にして、 0.5~20重量%であり、更に好ましくは1~10重 量%である。シリコーン系マクロモノマーによる枝成分 の割合が、0.5重量%未満であると被膜の潤滑性が低 下し油性インキをはじく性質が不足し易く、一方20重 量%を越えると被膜の硬度が低下し汚染物が付着し易く なる。

【0017】本発明においては、上記ビニル重量体系マ クロモノマーおよびシリコーン系マクロモノマーと、そ の他のラジカル重量性単量体(以下共重合単量体とい う)を共重合させて、グラフト共重合体を製造する。共 重合単量体としては、下記化5または化6で表される単 量体および前記したビニル重合体系マクロモノマーの重 合体骨格用の単量体等が使用できるが、得られるグラフ ト共重合体において、(x) ヒドロキシアルキル (メ タ) アクリレート単量体単位および(y) 化5または化 6で表される単量体単位が、(x)単量体単位:(y) ましい数平均分子量は、1,000~30,000であ 30 単量体単位=(0.5~10):1(モル比)であり、か つ水酸基価が80~150KOH mg/gとなるように、上記 (x) 単量体および (y) 単量体を用いる必要がある。 [0018] 【化5】

[0019]

※ ※【化6】

(式中、R1は水素原子またはメチル基であり、R1は炭素数2~4のア

ルキレン基であり、またkは1~50の整数である。)

【0020】上記比例式において、(x)単量体単位の割合が、0.5未満であると被膜の硬度が劣り、一方10を越えるとグラフト共重合体の架橋が不十分なために被10膜内に油性インキが染み込む、すなわち被膜が油性インキをはじかない。本発明においてグラフト共重合体への水酸基の導入は、上記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートおよび化5または化6で表される単量体の共重合によってなされ、グラフト共重合体の水酸基価が、80KOH 吸/gであると被膜の架橋度が不足して被膜内に油性インキが染み込み、一方150KOH 吸/gを越えると被膜の衝撃性および加工性が劣る。

【0021】上記化5で表される単量体は、(メタ)アクリル酸とアルキレンオキシドの付加反応により合成でき、またブレンマーPE〔日本油脂(株)、商品名〕等の市販品も使用できる。化6で表される単量体は、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルの存在下に、εーカプロラクトンを開環重合させることにより合成でき、またプラクセルFMまたはプラクセルFA〔いずれもダイセル化学工業(株)、商品名〕等の市販品を使用してもよい。

【0022】本発明においては、上記した重合性成分す なわちビニル重合体系マクロモノマー、シリコーン系マ クロモノマーおよび共重合単量体を、それらの合計量を 30 基準にして、ビニル重合体系マクロモノマー3~50重 量%、シリコーン系マクロモノマー0.5~20重量% および共重合単量体30~96.5重量%の割合で共重合 することが好ましい。上記割合で共重合された各成分 は、概要を以下に説明する溶液重合法等により、いずれ もほぼ100%の重合率で重合して、仕込み割合に対応 する構成を有するグラフト共重合体が生成する。すなわ ち、ミネラルスピリット等の混合脂肪族炭化水素溶剤、 nーヘキサン、イソオクタンまたはノナン等の脂肪族炭 化水素を重合溶剤として使用し、重合開始剤としてアゾ ビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド等 のラジカル発生化合物を用い、60~150℃で重合さ せる。さらに必要に応じ、n-ドデシルメルカプタン、 メルカプト酢酸、チオリンゴ酸、メルカプトエタノール およびメルカプトプロピオン酸等の連鎖移動剤を適量使 用して、得られるグラフト共重合体の分子量を調節でき る。かかる重合により、本発明の被覆用組成物の一成分 として用いるグラフト共重合体の有機溶剤溶液が得られ る。グラフト共重合体の分子量は、重量平均分子量で

*000~40,000が好ましい。

【0023】重合溶剤として、トルエン、キシレン等の 炭化水素系溶剤を用いても良く、その場合には、重合後 に溶剤をヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロへ キサン、メチルシクロへキサン等の脂肪族系炭化水素に 置き換えることが好ましい。グラフト共重合体の脂肪族 系炭化水素溶液の濃度としては、30~60重量%程度 が適当である。

8

【0024】本発明の被覆用組成物は、上記グラフト共重合体、その架橋剤および有機溶剤からなり、該架橋剤は、水酸茎と反応性の化合物からなる架橋剤であり、具体的には、ポリイソシアネートおよびアミノ樹脂等が挙げられる。ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネートならびにこれらのイソシアヌレート型およびビュレット型等のポリイソシアネートが挙げられる。ポリイソシアネートの使用量は、グラフト共重合体中の水酸基価1当量に対し、イシソアネート基0.5~1.5当量の割合が好ましい。硬化反応は、通常常温で行うことができ、また硬化反応の触媒として、ジブチル錫ジラウレート等の有機錫化合物を使用してもよい。

【0025】アミノ樹脂としては、アルキルエーテル化メラミン、アルキルエーテル化尿素樹脂およびアルキルエーテル化ベンゾグアナミン等が挙げられる。より好ましくは、アルキルエーテル化メラミンであり、例えば、ヘキサメトキシメチロールメラミン、ヘキサブトキシメチロールメラミン等の完全アルキルエーテル化メラミンもしくはアルキルエーテル化度が5以下の部分アルキルエーテル化メラミン等が使用できる。また、アルキルエーテル化メラミン等が使用できる。また、アルキルエーテル化メラミンの2量体、3量体等の多量体も使用できる。アミノ樹脂の好ましい使用量は、グラフト共重合体100重量部当たり15~50重量部である。硬化反応は、110~220℃で1~30分程度の条件が採用される。触媒として、パラトルエンスルホン酸またはリン酸等を使用してもよい。

メルカプト酢酸、チオリンゴ酸、メルカプトエタノール はよびメルカプトプロピオン酸等の連鎖移動剤を適量使 がその他の添加剤を添加せずにクリヤーとして、また顔 用して、得られるグラフト共重合体の分子量を調節でき る。かかる重合により、本発明の被覆用組成物の一成分 として用いるグラフト共重合体の有機溶剤溶液が得られ ずれでもよい。以下、実施例を挙げて、本発明を更に具 る。グラフト共重合体の分子量は、重量平均分子量で 体的に説明する。なお、実施例で使用された次の略号で 8,000~80,000、または数平均分子量で2,*50 表される化合物は、それぞれ以下のとおりである。

AK-32---ポリジメチルシロキサンマクロモノマ ー〔東亞合成 (株) 製、商品名; AK-32、片末端メ タクリロキシ型、数平均分子量20,000〕 MM-CH-ポリシクロヘキシルメタクリレート 系マクロモノマー〔片末端メタクリロキシ型、数平均分 子量6000、ポリシクロヘキシルメタクリレートのT* * gは56℃) プラクセルFM1―― 下記化7で表される化合物 〔ダイセル化学工業(株)製、プラクセルFM1〕 [0027] 【化7】

10

$$CH_2 = C - C - O - CH_2CH_2 - O - C - C_5H_{10}O - H$$
 O

【0028】St----スチレン HA---2-エチルヘキシルアクリレート HEMA-----ヒドロキシエチルメタクリレート [0029]

【実施例1】攪拌機、還流冷却器、滴下ロート2個、ガ ス導入管及び温度計を装備するガラスフラスコに、ポリ ジメチルシロキサンマクロモノマーのAK-32;1 0.0gおよびミネラルスピリット35.0gを仕込 み、130℃に昇温した。次いで一方の滴下ロートか ※

> 単量体混合物の内容― -MM-CH

> > プラクセル FM 1 St HAHEMA

【0030】得られたグラフト共重合体の重量平均分子 量 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポ リスチレン換算の重量平均分子量)は、18,500で あり、その水酸基価 (KOHmg/g)は120であった。ま 基づく単位)のモル比は、2.3:1であった。得られ たグラフト共重合体ミネラルスピリット溶液と、ポリイ ソシアネート 〔武田薬品工業 (株) 製、商品名タケネー トD-177、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソ シアヌレート体〕を、グラフト共重合体中の水酸基1当 量当たりイソシアネート基1.1当量の割合で混合して 被覆用組成物を得た。得られた被覆用組成物に触媒とし てブチル錫ジラウレートを加え、得られる組成物を用い て以下の塗装を行なった。すなわち、該組成物で、市販 の2液型アクリルウレタン系塗料からなる白色塗膜を有 40 するアルミテスト板の該塗膜上に、バーコーターで膜厚 が20ミクロンの塗膜を形成し、室温で7日間硬化させ た。得られた硬化塗膜の物性は以下のとおりである。

【0031】耐油性インキ汚染性

初期ハジキ 0 0 12時間後 13 速乾性(分) 塗膜硬度(傷/破れ) F/2H 耐汚染持続性 0 密着性;残存率(%) 100

※ら、以下の単量体からなる単量体混合物を3時間かけて 満下し、同時に他方の滴下ロートから、2,2'アゾビ ス (2-メチルブチロニトリル) (以下ABN-Eと言 う)1.0gをミネラルスピリット25gに溶解した重 合開始剤溶液を3時間かけて滴下した。引き続き、AB N-E; 0.50gをミネラルスピリット溶液として1 時間かけて滴下し、その後さらに30分反応を継続し、 重合を終了させた。

> (g) 30.0 15.0 10.0 16.8 18.2

- ★【0032】上記被膜の物性評価は、以下の方法によ る。
 - イ)耐油性インキ汚染性
- a. 初期ハジキ――赤の油性インキペンで被膜上にマー た、(HEMAに基づく単位): (プラクセルFM1に 30 クしたときのインキのハジキにより評価した。判定は、 顕著にはじいたとき;○、わずかにはじいたとき;△で 表した。
 - b. 12時間後――更にマークした塗板(初期ハジキが ○でもインキはまだらに付着している)を25℃で12 時間放置した後、ティッシュペーパーで拭き取り、イン キの染み込みが全く無いとき;○、わずかに染み込みが あるとき;△、によって評価した。

【0033】ロ) 速乾性----60℃のオーブンに塗板を 投入、一定時間毎に取り出し指先で強く触れタックが無 くなるまでの時間を評価した。

- ハ) 塗膜硬度----JIS K 5400に規定の鉛筆
- 二) 耐汚染持続性――塗板を沸騰水中に8時間浸漬させ た後、上記イ) の汚染性試験を行い油性インキのハジキ 程度を評価した。
- ホ) 密着性試験 JIS K 5400 に規定の碁 盤目剥離試験。

[0034]

【発明の効果】本発明におけるグラフト共重合体は、脂 ★50 肪族炭化水素系溶剤に可溶であるため、該グラフト共重

合体を脂肪族炭化水素系溶剤に溶解して得られる本発明 の被覆用組成物によれば、基材上に既に設けられた塗膜 の上に塗布しても、下地を損傷させることがない。さら に、本発明の被覆用組成物は、乾燥性に**優**れ、また該組 成物から形成される被膜は、油性インキを付着させない 性質に**優**れている。

12

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

FΙ

C 0 8 F 290/06

C08F 290/06

CO8G 18/62

C O 8 G 18/62

77/442

77/442